

JP 08022986

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-22986

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/318		M		
21/768			H 0 1 L 21/ 90	P

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-153855

(22) 出願日 平成6年(1994)7月5日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 鬼頭 英至

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

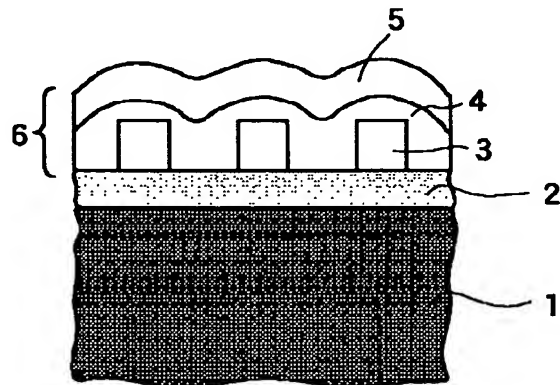
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の成膜方法

(57) 【要約】

【構成】 Si-N結合を有する有機Si化合物を含む原料ガスを用い、基板上にSiN系薄膜よりなる相対的に炭化水素基の含有量の高い下層絶縁膜をプラズマCVDにより成膜した後、基板を大気から遮断された状態に維持したまま、SiH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>とを含む混合ガスを用いて、あるいは、Si-N結合を有する有機Si化合物とN<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>とを用いて、前記下層絶縁膜上にSiN系薄膜よりなる相対的に炭化水素基の含有量の低い上層絶縁膜をプラズマCVDにより成膜する。

【効果】 優れたカバレッジを確保しつつ、絶縁耐力、耐水性、耐腐蝕性といった膜質に優れた絶縁膜を成膜できる。このため、微細なデザインルールに基づく半導体デバイスの性能や歩留まりを向上させることが可能となる。また、スルパットを低下させることもなく、経済性にも優れている。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si-N結合を有する有機Si化合物を含む原料ガスを用い、基板上にSiN系薄膜あるいはSiON系薄膜よりなる相対的に炭化水素基の含有量の高い下層絶縁膜をCVDにより成膜する工程と、前記下層絶縁膜上にSiN系薄膜よりなる相対的に炭化水素基の含有量の低い上層絶縁膜をCVDにより成膜する工程とを有する絶縁膜の成膜方法。

【請求項2】 前記上層絶縁膜を、無機Si化合物とN<sub>2</sub>および/またはN原子を含む化合物とを含む混合ガスを用いて成膜することを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項3】 前記無機Si化合物がSiH<sub>4</sub>であることを特徴とする請求項2記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項4】 前記上層絶縁膜を、有機Si化合物とN<sub>2</sub>および/またはN原子を含む化合物とを用いて成膜することを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項5】 前記有機Si化合物がSi-N結合を有するものであることを特徴とする請求項4記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項6】 前記N原子を含む化合物がNH<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項2ないし請求項5のいずれか1項に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項7】 前記下層絶縁膜を成膜後、前記基板を大気から遮断された状態に維持したまま、前記上層絶縁膜の成膜を行うことを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項8】 前記成膜は、プラズマを発生させながら行うことを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の絶縁膜の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば半導体装置においてウェハの最終保護膜あるいは層間絶縁膜として用いられる絶縁膜の成膜方法に関し、特に有機Si化合物を原料ガスとして用いて成膜されたSiN系絶縁膜やSiON系絶縁膜の絶縁耐性や耐水性を改善する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、ウェハの最終保護膜、いわゆるパッシベーション膜には、SiN系絶縁膜が広く用いられている。このSiN系絶縁膜を成膜するに際しては、既に形成されたAl系配線等の低融点材料層にダメージを与えないように、プラズマCVD法によって低温での成膜が行われている。原料ガスとしては、従来、SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>混合ガス、SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>混合ガス等が用いられてきた。

【0003】しかし、このようにして成膜されるSiN系絶縁膜のカバレッジは、半導体装置の微細化あるいは多層配線化に伴う基板の表面段差の増大に追従できなく

2

なっている。図4に、Si基板1上にSiO系層間絶縁膜2およびAl系配線3が形成され、この上にSiN系絶縁膜14を成膜したウェハを示すが、SiN系絶縁膜14のステップカバレッジ（断差被覆性）が悪いため、ボイド15が形成されてしまっている。また、このようなSiN系絶縁膜14にはクラックも発生しやすくなる。

【0004】上記ステップカバレッジを改善する方法としては、2周波法によってプラズマ状態を制御することが提案されている。これは、プラズマCVD装置の平行平板電極において、ウェハを載置する側の電極には数百kHzの低周波RF電圧を印加し、他の電極にはMHzオーダーの高周波RF電圧を印加するものであり、低エネルギーのイオンボンバードメントを増加させて、カバレッジを向上させようとするものである。しかし、この方法によっても、パターンの微細化や表面断差の増大に十分に対応できるわけではなく、コンフォーマル成膜を達成するには至っていない。

【0005】そこで、さらにカバレッジに優れたSiN系絶縁膜を成膜する方法として、原料ガスに有機Si化合物を用いてCVDを行うことが提案された。ここで、有機Si化合物とは、[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>4</sub>Si、[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>SiH、[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>といった、Si原子、N原子、C原子、H原子を主な構成要素とし、Si-N結合を有する化合物である。これを原料ガスとして成膜を行うと、Si-N結合の存在により、効率のよいSiN系絶縁膜の成膜が可能となる。また、成膜時に、有機Si化合物から炭化水素基が切断されることにより、Si-N結合を存続した中間生成物が高分子化されやすく、流動性が高くなるために、カバレッジに優れたSiN系絶縁膜が成膜できると考えられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述のように有機Si化合物を用いて成膜されたSiN系絶縁膜においては、炭化水素基の残留によって絶縁耐性が劣化したり、耐水性や耐腐蝕性が劣化することが懸念される。

【0007】そこで、本発明はかかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、優れたカバレッジを確保しつつ、膜質を劣化させない絶縁膜の成膜方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る絶縁膜の成膜方法は、上述の目的を達成するために提案されたものであり、Si-N結合を有する有機Si化合物を含む原料ガスを用い、基板上にSiN系薄膜あるいはSiON系薄膜よりなる相対的に炭化水素基の含有量の高い下層絶縁膜をCVDにより成膜する工程と、前記下層絶縁膜上にSiN系薄膜よりなる相対的に炭化水素基の含有量の低い上層絶縁膜をCVDにより成膜する工程とを有す

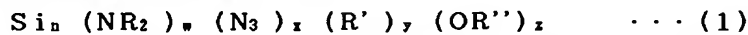
50

るものである。

【0009】前記下層絶縁膜を成膜するために導入される原料ガスとしては、効率よく目的の反応生成物を得るために、Si-N結合を有する有機Si化合物が用いられるが、Si原子に、アジド基（以下、 $-N_3$ 基とする。）、 $-NR_2$ （但し、Rは炭素数1以上の炭化水素基である。）基を結合させた構成のものが使用可能である。特に、 $-NR_2$ がSi原子に結合していると、成膜時に炭化水素基が切断され、生成される中間生成物が高分子化されやすく、流動性が高くなるために、カバレー

ジの向上にもつながる。  
【0010】さらに、上記Si原子にアルキル基（以下、 $-R'$ 基とする。）および／またはアルコキシル基（以下、 $-OR''$ 基とする。）が結合していると、成膜時にこれら $-R'$ 基や $-OR''$ 基が切断されることにより、生成される中間生成物の流動性が高くなり、下層絶縁膜のカバレージが向上する。

【0011】なお、Si原子に直接結合するH原子は、\*



（但し、w, x, y, zは、 $w+x+y+z=2n+2$ 、 $0 \leq w \leq 2n+2$ 、 $0 \leq x \leq 2n+2$ 、 $1 \leq w+x \leq 2n+2$ 、 $0 \leq y \leq 2n+1$ 、 $0 \leq z \leq 2n+1$ を満たす整数であり、nは1以上の整数である。また、 $R'$ および $R''$ は炭素数1以上の脂肪族飽和炭化水素基を示し、Rは炭素数1以上の炭化水素基を示す。）  
なお、上記R、 $R'$ 、 $R''$ で示される炭化水素基の炭素骨格は特に限定されず、飽和炭化水素であっても不飽和炭化水素であってもよい。そして、それぞれの場合について、直鎖状、分枝状、環状の炭素骨格が考えられるが、これらのいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、シクロペンタジエニル基等が挙げられる。

【0015】上記一般式(1)において、 $z=0$ のとき、即ち、 $-OR''$ 基が結合されていない有機Si化合物であるとき、これを原料ガスとし、且つ、これに酸素系ガスを混合しなければ、Si-N系薄膜が成膜されることとなる。一方、 $x \geq 1$ のとき、即ち $-OR''$ 基が結合されている有機Si化合物であるとき、これを原料ガスとして用いると、成膜中に微量のO原子が取り込まれるので、酸素系ガスを併用しなくともSiON系薄膜が成膜されることとなる。

【0016】そして、本発明に係る絶縁膜の成膜方法においては、上述のようにして成膜されたSi-N系薄膜あるいはSiON系薄膜よりなる下層絶縁膜上に、Si-N系薄膜よりなる相対的に炭化水素基の含有量が低い上層絶縁膜を成膜する。即ち、上層絶縁膜は、高い絶縁耐性、耐水性や耐腐蝕性を有する膜として成膜される。

【0017】Si-N系薄膜よりなる上層絶縁膜を成膜するための原料ガスとしては、無機Si化合物と $N_2$ および／またはN原子を含む化合物とを含む混合ガスをを用い※50

\*上述した $-NR_2$ 基、 $-N_3$ 基、 $-R'$ 基、 $-OR''$ 基のように、Si-N結合を存続させて成膜効率を向上させる効果やカバレージを改善する効果を示さないで、Si原子に1つも結合させないか、結合させても少数とした方がよい。

【0012】さらにまた、下層絶縁膜の成膜速度を向上させるために、Si-Si結合を有する有機Si化合物を用いてもよい。これにより、成膜時に供給する原料ガスの流量を増加したり、プラズマCVD装置の電極に印加する電力を増大することなく成膜速度を向上させることができるため、不純物の取り込みが増大したり、カバレージが劣化したりといった問題を生じさせることなく、スループットを向上させることが可能となる。

【0013】したがって、下層絶縁膜の成膜に用いられる有機Si化合物のうち、最も望ましい構造を有するものは、下記的一般式(1)にて示することができる。

【0014】

20※で好適である。これによって、炭化水素基が取り込まれないSi-N系薄膜が成膜でき、非常に絶縁耐性、耐水性や耐腐蝕性に優れた上層絶縁膜となる。なお、この上層絶縁膜は、基板の表面段差をステップカバレージよく被覆して、ある程度平坦化した下層絶縁膜の上に成膜されるため、ステップカバレージにも不安はない。

【0018】上記無機Si化合物としては、 $SiH_4$ が代表的であり、前記N原子を含む化合物としては、 $NH_3$ が代表的である。

30【0019】また、Si-N系薄膜よりなる上層絶縁膜を成膜するための原料ガスとして、有機Si化合物と $N_2$ および／またはN原子を含む化合物とを用いてもよい。 $N_2$ やN原子を含む化合物は炭化水素基の還元剤として働くため、有機Si化合物と混合して用いると、生成される中間生成物が高分子化する前に炭化水素基を引き抜き、あるいは、成膜されたSi-N系薄膜中に取り込まれた炭化水素基を引き抜き、炭化水素基の含有量が抑えられた上層絶縁膜となる。なお、この上層絶縁膜は、中間生成物が高分子化する前にある程度炭化水素基が引き抜かれるものの、カバレージにも優れている。

40【0020】さらに、 $N_2$ および／またはN原子を含む化合物を成膜時のみならず、後処理として、成膜後にも反応室内に導入してプラズマ処理を行えば、上層絶縁膜の表層部の炭化水素基を一層低減させることができる。なお、成膜と上記後処理とを交互に複数回繰り返しながらSi-N系薄膜を所望の膜厚に形成すれば、表層部のみならず、深層部に亘って十分に炭化水素基の含有量が低減された上層絶縁膜が成膜できるため、必ずしも $N_2$ および／またはN原子を含む化合物を有機Si化合物と混合して用いなくともよい。そして、 $N_2$ および／またはN原子を含む化合物を有機Si化合物と混合しない場

5

合、成膜時の中間生成物の高分子化を妨げないので、カバレッジにも非常に優れた上層絶縁膜が得られる。

【0021】上層絶縁膜の成膜に用いられる有機Si化合物は、Si-N結合を有するものであることが好ましく、下層絶縁膜を成膜するために用いる有機Si化合物と同様のものが使用可能である。但し、一般にSiON系薄膜はSiN系薄膜に比して、絶縁耐性や耐水性に劣るため、O原子が含まれない有機Si化合物を用いたり、酸素性のガスを併用したりしない方がよい。なお、N原子を含む化合物としては、NH<sub>3</sub> が代表的であるが、アジ化水素(N<sub>3</sub>H)、アンモニア誘導体、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、ヒドラジン誘導体、メチルヒドラジン等、分子内にN原子とH原子を含有するものが使用可能である。

【0022】以上のようにして得られるSiN系薄膜よりなる上層絶縁膜は、高い絶縁耐性、高い耐水性や耐腐蝕性を有するため、下層絶縁膜中に炭化水素基が残留していても、絶縁膜全体としての絶縁耐性、耐水性、耐腐蝕性が十分に確保できる。即ち、下層絶縁膜においては、炭化水素基の含有量の低減が要求されないため、一層、ステップカバレッジを向上させることも可能となる。なお、無論、下層絶縁膜を成膜する際にも、カバレッジを劣化させない範囲で、有機Si化合物に少量のNH<sub>3</sub>やN<sub>2</sub>を混合して、炭化水素基の含有量の低減を図っても構わない。

【0023】ところで、上述のような下層絶縁膜の成膜および上層絶縁膜の成膜に際しては、下層絶縁膜の膜質劣化を防止するため、前記下層絶縁膜を成膜後、前記基板を大気から遮断された状態に維持したまま、前記上層絶縁膜の成膜を行うことが好ましい。これには、複数の反応室と共通の真空搬送路を有する、いわゆるマルチチャンバ型の装置内にて、基板を下層絶縁膜成膜用の反応室から上層絶縁膜成膜用の反応室へと搬送してもよいし、スルーブットを低下させないために、基板を同一の反応室内に載置したまま、下層絶縁膜の成膜および上層絶縁膜の成膜を連続して行ってもよい。

【0024】ところで、上述のような下層絶縁膜および上層絶縁膜の成膜時には、A1系配線等にダメージを与えないように低温での処理が可能となることから、反応室内にプラズマを発生させながら成膜を行って好適である。なお、下層絶縁膜の成膜と上層絶縁膜の成膜とでは、プラズマCVD条件をそれぞれ適正化する必要がある。なお、用いるプラズマCVD装置としては、平行平板型プラズマCVD装置であってもよいし、低圧力下で高密度のプラズマを発生できる有磁場マイクロ波プラズマCVD装置であってもよい。

【0025】プラズマCVDによる成膜時には、所望の絶縁膜成分以外に中間生成物、副生成物、原料ガスの未解離成分等も基板表面の近傍に存在し、これら不純物成分が取り込まれやすい。また、SiH<sub>4</sub>を用いたプラズ

6

マCVDにおいては、プラズマによってパーティクルが発生し、このパーティクルが膜中に取り込まれるといった報告がなされており、有機Si化合物を用いた場合にも同様の問題が発生することも懸念される。そこで、前記プラズマを間欠的に発生させ、基板表面に所望の化学種以外の化学種が蓄積されるのを防止することが、膜質向上の観点から好適である。

【0026】また、プラズマを間欠的に発生させると、プラズマ発生時間とプラズマ停止時間の最適化や、デューティー比の最適化によって、プラズマの放電条件を最適な状態に維持しやすいため、有機Si化合物から所望の化学種を生成させるといった微妙なプラズマの放電条件の制御が可能となる。

【0027】なお、プラズマを間欠的に発生させるには、平行平板型プラズマCVD装置を用いた場合、RF電極への電流供給のオン/オフによってプラズマの発生と消滅を繰り返せばよい。また、有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いた場合には、マイクロ波の発生源であるマグネトロンへの電力供給のオン/オフにより行っても、あるいは上記マグネトロンへの電力供給のオン/オフに、磁場の発生源であるソレノイドコイルへの電力供給のオン/オフを同期させて行ってもよい。

【0028】

【作用】本発明を適用して成膜された絶縁膜は、ステップカバレッジに優れ、且つ、高い絶縁耐性、耐水性、耐腐蝕性も確保されたものとなる。これは、以下のような理由による。

【0029】カバレッジを向上させるために有機Si化合物を含む原料ガスをを用いて成膜を行うと、膜中に炭化水素基が取り込まれ、絶縁耐性、耐水性、耐腐蝕性が劣化することとなるが、本発明を適用して、このような薄膜(下層絶縁膜)を相対的に炭化水素基の含有量の低い薄膜(上層絶縁膜)にて被覆すれば、高い絶縁耐性、耐水性、耐腐蝕性が確保できる。

【0030】また、炭化水素基の含有量の低い薄膜はカバレッジに劣る傾向があるが、本発明では、低い炭化水素基の含有量が要求される上層絶縁膜は、カバレッジよく成膜された下層絶縁膜上に成膜され、該下層絶縁膜表面はある程度平坦化されているため、カバレッジの悪さが問題とならない。

【0031】このため、下層絶縁膜にて高いステップカバレッジを確保し、上層絶縁膜にて高い絶縁耐性、耐水性、耐腐蝕性を確保できるのである。

【0032】特に、上層絶縁膜を、無機Si化合物とN<sub>2</sub>および/またはN原子を含む化合物とを含む混合ガスをを用いて成膜すると、該上層絶縁膜に炭化水素基が取り込まれないため、非常に高い絶縁耐性、耐水性、耐腐蝕性が確保できる。

【0033】一方、上層絶縁膜を、有機Si化合物とN<sub>2</sub>および/またはN原子を含む化合物とを用いて成膜す

10

20

30

40

50

ると、 $N_2$  および/またはN原子を含む化合物が炭化水素基を引き抜く働きをし、高い絶縁耐性、耐水性、耐腐蝕性が確保できる。また、比較的高いステップカバレッジをも確保できる。

【0034】ところで、下層絶縁膜を成膜後、大気から遮断された状態に維持したまま、上層絶縁膜の成膜を行うと、下層絶縁膜の膜質を劣化を防止することができる。即ち、下層絶縁膜はステップカバレッジに優れている反面、炭化水素基の含有量が比較的高いために耐水性に不安があるが、大気から遮断された状態に維持したまま、耐水性の高い上層絶縁膜にて被覆すれば、該下層絶縁膜表面に大気中の水分が吸着したり、吸蔵されたりする虞れがなくなる。また、一旦大気に晒す場合に比して、大気から遮断された状態に維持しておく方が、スループットの低下を抑制することにもつながる。

【0035】下層絶縁膜および上層絶縁膜を成膜するに際しては、プラズマCVD法を適用すると、低温による成膜が可能となるため、既に形成されたA1系配線等の低融点材料層にダメージを与えることがない。また、RF電力等のプラズマの放電条件を適正化することによって、原料ガスから所望の化学種を生成させることが可能となる。なお、プラズマを間欠的に発生させることにより、プラズマによる輻射熱による温度上昇を防止できたり、さらに、所望の化学種以外の化学種が大量に生成され蓄積されてしまうことが防止できる。

【0036】

#### プラズマCVD条件

原料ガス	: $[(CH_3)_2N]_4Si$	100sccm
RF電力	: 350W (13.56MHz)	
圧力	: 1200Pa	
ウェハ温度	: 400℃	
電極間距離	: 10mm	

これにより、図2に示されるように、SiN系薄膜よりなる下層絶縁膜4が0.4 $\mu m$ なる膜厚に成膜された。そして、上記成膜がなされたプラズマ反応室内をバージした後、続いて、同一のプラズマ反応室内にて、以下の※

#### プラズマCVD条件

原料ガス	: $SiH_4$	250sccm
	: $NH_3$	100sccm
	: $N_2$	4000sccm
RF電力	: 350W (13.56MHz)	
圧力	: 1330Pa	
ウェハ温度	: 400℃	
電極間距離	: 10mm	

これにより、下層絶縁膜4および上層絶縁膜5よりなる積層絶縁膜6が成膜された。なお、下層絶縁膜4はボイドやクラックを有さない、ステップカバレッジに優れたものであり、その表面も比較的平坦化されていたため、この上に成膜された上層絶縁膜5も優れたカバレッジにて得られた。

\*【実施例】以下、本発明に係る絶縁膜の成膜方法を具体的な実施例を用いて説明する。ここでは、A1系配線上のパッシベーション膜として、有機Si化合物を用いて成膜された下層絶縁膜と、無機Si化合物または有機Si化合物を用いて成膜された上層絶縁膜とからなる積層絶縁膜を成膜した例について説明する。

【0037】なお、以下の各実施例ではCVD装置として、平行平板型プラズマCVD装置を用いた。このプラズマCVD装置においては、下部電極にウェハを載置し、上部電極にRF電力を印加するようになされている。また、下部電極にはヒータが設けられることにより、ウェハ温度が調整可能とされている。一方、上部電極は原料ガスを基板上に均一に供給するためのシャワー電極となされている。

#### 【0038】実施例1

本実施例では、テトラジメチルアミノシラン [ $(CH_3)_2N]_4Si$ ] を用いて下層絶縁膜を成膜した後、シラン  $SiH_4$  とアンモニア  $NH_3$  および窒素  $N_2$  との混合ガスを用いて上層絶縁膜を成膜した。

【0039】具体的には、図1に示されるような、Si基板1上にSiO系層間絶縁膜2が形成され、さらに厚さ0.8 $\mu m$ 、配線間距離0.4 $\mu m$ にてA1系配線3が形成されたウェハに対し、以下の条件のプラズマCVDを施した。

【0040】

※条件により、図3に示されるようにSiN系薄膜よりなる上層絶縁膜5を0.6 $\mu m$ なる膜厚に成膜した。

【0041】

★【0042】なお、下層絶縁膜4が良好なステップカバレッジを示したのは、有機Si化合物において、ジメチルアミノ基からメチル基が遊離されやすいため、Si-N結合を存続した中間生成物が高分子重合体を形成し、優れた流動性を示したからである。

★50 【0043】そして、上述のウェハに対して腐蝕試験を

9

行った。この腐蝕試験の条件を下記に示す。

【0044】腐蝕試験条件

塩酸濃度 : 5%

試験時間 : 5分

溶液温度 : 25℃

この腐蝕試験の結果、A1系配線3には腐蝕が見られず、成膜された積層絶縁膜6は、良好な耐水性、耐腐蝕性を示すものであることがわかった。なお、この腐蝕試験後さらに、長時間に亘って大気中に放置してもA1系配線3が腐蝕することはなかった。

【0045】これは、上層絶縁膜5が炭化水素基を取り込むことなく、優れた耐水性、耐腐蝕性を有する膜として成膜されたため、積層絶縁膜6全体として、十分な耐\*

プラズマCVD条件

原料ガス :  $[(CH_3)_2N]_2Si(OC_2H_5)_2$

100sccm

$NH_3$

50sccm

RF電力 : 350W (13.56MHz)

圧力 : 1200Pa

ウェハ温度 : 200℃

電極間距離 : 10mm

そして、上記成膜がなされたプラズマ反応室内をバージした後、続いて、同一のプラズマ反応室内にて、以下の条件により、図3に示されるようにSiN系薄膜よりな\*

プラズマCVD条件

原料ガス :  $SiH_4$

250sccm

$N_2$

2000sccm

RF電力 : 350W (13.56MHz)

圧力 : 1330Pa

ウェハ温度 : 400℃

電極間距離 : 10mm

これにより、下層絶縁膜4および上層絶縁膜5よりなる積層絶縁膜6が成膜された。なお、下層絶縁膜4はボイドやクラックを有さない、ステップカバレッジに優れたものであり、その表面も比較的平坦化されていたため、この上に成膜された上層絶縁膜5も優れたカバレッジにて得られた。

【0050】なお、下層絶縁膜4が良好なステップカバレッジを示したのは、有機Si化合物において、Si原子からエトキシ基が遊離されやすいこと、ジメチルアミノ基からメチル基が遊離されやすいことから、Si-N結合を存続した中間生成物が高分子重合体を形成し、優れた流動性を示したからである。

【0051】その後、実施例1と同様にして、腐蝕試験を行ったところ、A1系配線3に腐蝕は起こらなかつ

プラズマCVD条件

原料ガス :  $[(CH_3)_2N]_6Si_2$

100sccm

$N_2$

500sccm

RF電力 : 350W (13.56MHz)

圧力 : 1200Pa

10

\*水性、耐腐蝕性が確保されたからである。

【0046】実施例2

本実施例では、ビスジメチルアミノジエトキシシラン  $[(CH_3)_2N]_2Si(OC_2H_5)_2$  と  $NH_3$  との混合ガスを用いて下層絶縁膜を成膜した後、 $SiH_4$  と  $N_2$  との混合ガスを用いて上層絶縁膜を成膜した。

【0047】具体的には、実施例1と同様にしてSiO系層間絶縁膜2およびA1系配線3が形成されたウェハに対して、以下の条件のプラズマCVDにより、図2に

示すように、SiON系薄膜よりなる下層絶縁膜4を0.4μmなる膜厚に成膜した。

【0048】

※上層絶縁膜5を0.6μmなる膜厚に成膜した。

【0049】

★た。これより、上層絶縁膜4が良好な耐水性、耐腐蝕性を有するため、積層絶縁膜6としても良好な膜質を有するものとなっていることがわかった。

【0052】実施例3

本実施例では、ヘキサジメチルアミノジシラン  $[(CH_3)_2N]_6Si_2$  と  $N_2$  との混合ガスを用いて下層絶縁膜を成膜した後、 $SiH_4$  と  $NH_3$  および  $N_2$  との混合ガスを用いて上層絶縁膜を成膜した。

40 【0053】具体的には、実施例1と同様にしてSiO系層間絶縁膜2およびA1系配線3が形成されたウェハに対して、以下の条件のプラズマCVDにより、図2に示されるようにSiN系薄膜よりなる下層絶縁膜4を0.4μmなる膜厚に成膜した。

【0054】

11

ウェハ温度 : 200℃

電極間距離 : 10mm

そして、上記成膜がなされたプラズマ反応室内をバージした後、続いて、同一のプラズマ反応室内にて、実施例1と同様にして、図3に示されるようなSiN系薄膜よりなる上層絶縁膜5を0.6μmなる膜厚に成膜した。

【0055】これにより、下層絶縁膜4および上層絶縁膜5よりなる積層絶縁膜6が成膜された。なお、下層絶縁膜4はボイドやクラックを有さない、ステップカバレッジに優れたものであり、その表面も比較的平坦化されていたため、この上に成膜された上層絶縁膜5も優れたカバレッジにて得られた。

【0056】なお、下層絶縁膜4が良好なステップカバレッジを示したのは、有機Si化合物において、ジメチルアミノ基からメチル基が遊離されやすいことから、Si-N結合を存続した中間生成物が高分子重合体を形成し、優れた流動性を示したからである。

【0057】また、本実施例における下層絶縁膜4は、原料ガスとしてSi-Si結合を有する有機Si化合物が用いられており、該Si-Si結合が切断されやすいことから、実施例1に比して約2倍の成膜速度にて成膜\*

#### プラズマCVD条件

原料ガス	: Cp <sub>2</sub> Si(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100sccm
RF電力	: 350W(13.56MHz)	
圧力	: 1200Pa	
ウェハ温度	: 200℃	
電極間距離	: 10mm	

そして、上述の成膜がなされたのと同一のプラズマ反応室内で、以下条件のプラズマCVDを行い、図3に示されるようなSiN系薄膜よりなる上層絶縁膜5を0.6※30

#### プラズマCVD条件

原料ガス	: Cp <sub>2</sub> Si(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100sccm
	N <sub>2</sub>	2000sccm
RF電力	: 350W(13.56MHz)	
圧力	: 1200Pa	
ウェハ温度	: 200℃	
電極間距離	: 10mm	

これにより、下層絶縁膜4および上層絶縁膜5よりなる積層絶縁膜6が成膜された。なお、下層絶縁膜4はボイドやクラックを有さない、ステップカバレッジに優れたものであり、この上に成膜された上層絶縁膜5も優れたカバレッジにて得られた。

【0063】なお、下層絶縁膜4が良好なステップカバレッジを示したのは、有機Si化合物において、シクロペンタジエニル基が遊離されやすいことから、Si-N結合を存続した中間生成物が高分子重合体を形成し、優★

#### アニール条件

導入ガス	: 上記原料ガスを3%H <sub>2</sub> 含有N <sub>2</sub> ガスにて希釈したもの
	8000sccm

アニール時間 : 60分

12

\*がなされた。

【0058】その後、実施例1と同様にして、腐蝕試験を行ったところ、A1系配線3には腐蝕が見られなかった。これより、上層絶縁膜4が良好な耐水性、耐腐蝕性を有するため、積層絶縁膜6としても良好な膜質を有するものとなっていることがわかった。

#### 【0059】実施例4

10 本実施例では、ビスシクロペンタジエニルシリルアジド Cp<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)を用いて下層絶縁膜を成膜した後、該 Cp<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とN<sub>2</sub>との混合ガスを用いて上層絶縁膜を成膜した。

【0060】具体的には、実施例1と同様にしてSiO系層間絶縁膜2およびA1系配線3が形成されたウェハに対して、以下の条件のプラズマCVDにより、図2に示されるようにSiN系薄膜よりなる下層絶縁膜4を0.4μmなる膜厚に成膜した。

#### 【0061】

※μmなる膜厚に成膜した。

#### 【0062】

40 ★れた流動性を示したからである。また、上層絶縁膜5は、有機Si化合物を用いて成膜されたものであるため、中間生成物が高分子重合体を形成する前にN<sub>2</sub>が炭化水素基を引き抜いてもなお、十分なカバレッジを示した。

【0064】続いて、下記の条件のアニール処理を行った。

#### 【0065】



13

14

圧力 : 大気圧  
アニール温度 : 400℃

その後、実施例1と同様にして、腐蝕試験を行ったところ、A1系配線3には腐蝕が見られず、積層絶縁膜6は、良好な耐水性、耐腐蝕性を示すものであることがわかった。なお、これは、N<sub>2</sub>が炭化水素基の還元剤として働き、炭化水素基の含有量の低い上層絶縁膜5が成膜されたためである。

#### 【0066】実施例5

本実施例では、ビスジメチルアミノシリルアジド [ (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を用いて下層絶縁膜を成膜した後、該 [ (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と N \*

#### プラズマCVD条件

原料ガス : [ (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 100 sccm  
RF電力 : 350W (13.56MHz)  
圧力 : 1200Pa  
ウェハ温度 : 200℃  
電極間距離 : 10mm

そして、上述の成膜がなされたのと同じプラズマ反応 ※返した。

室内で、以下に示す条件にて、成膜のためのプラズマC 20 【0069】

VDと後処理のためのプラズマ処理とを交互に6回繰り返す

#### プラズマCVD条件

原料ガス : [ (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 100 sccm  
NH<sub>3</sub> 50 sccm  
RF電力 : 350W (13.56MHz)  
圧力 : 1200Pa  
ウェハ温度 : 200℃  
電極間距離 : 10mm  
成膜時間 : 6秒

#### プラズマ処理条件

後処理ガス : N<sub>2</sub> H<sub>4</sub> 100 sccm  
RF電力 : 350W (13.56MHz)  
圧力 : 1330Pa  
ウェハ温度 : 150℃  
電極間距離 : 10mm  
処理時間 : 60秒

これにより、0.1μmずつ成膜がなされる毎に後処理が施され、図3に示されるように、合計0.6μm厚のSiN系上層絶縁膜5が成膜され、この結果、下層絶縁膜4および上層絶縁膜5よりなる積層絶縁膜6が成膜された。なお、下層絶縁膜4はボイドやクラックを有さない、ステップカバレッジに優れたものであり、この上に成膜された上層絶縁膜5も優れたカバレッジにて得られた。

【0070】なお、下層絶縁膜4が良好なステップカバレッジを示したのは、有機Si化合物において、ジメチルアミノ基からメチル基が遊離されやすいことから、Si-N結合を存続した中間生成物が高分子重合体を形成し、優れた流動性を示したからである。また、上層絶縁膜5が良好なカバレッジを示したのは、N<sub>2</sub> H<sub>4</sub> が有機★50

\* H<sub>3</sub> との混合ガスを用いた成膜工程と、ヒドラジン (N<sub>2</sub> H<sub>4</sub>) を用いた後処理工程とを交互に繰り返して上層絶縁膜を形成した。

【0067】具体的には、実施例1と同様にしてSiO系層間絶縁膜2およびA1系配線3が形成されたウェハに対して、以下の条件のプラズマCVDにより、図2に示されるようにSiN系薄膜よりなる下層絶縁膜4を0.4μmなる膜厚に成膜した。

#### 【0068】

★Si化合物と混合して用いられなかったため、中間生成物の高分子化が妨げられなかったためである。

【0071】続いて、実施例4と同様、原料ガスを希釈した導入ガスを用いてアニール処理を行い、腐蝕試験を行ったところ、A1系配線3には腐蝕が見られず、積層絶縁膜6は実施例1にて成膜されたものと同様、良好な耐水性、耐腐蝕性を示すものであることがわかった。なお、これは、SiN系上層絶縁膜5が、N<sub>2</sub> H<sub>4</sub> による炭化水素基の還元を繰り返しながら成膜され、表層部から深層部に亘って炭化水素基の含有量の低いものとなっていたためである。

【0072】以上のように、実施例1～5によって成膜された積層絶縁膜6は、良好なカバレッジを示し、且つ、耐水性、耐腐蝕性にも優れたものであったため、バ



15

ッシベーション膜として用いられて好適であった。

【0073】以上、本発明に係る絶縁膜の成膜方法を適用した例について説明したが、本発明は上述の実施例に限定されるものではない。例えば、本発明を適用して成膜される絶縁膜は、パッシベーション膜以外に層間絶縁膜として適用することもできる。また、絶縁膜を成膜するためのCVD装置の構成も実施例に示された平行平板型プラズマCVD装置に限られず、例えばECR-CVD装置であってもよい。さらに、CVD条件、アニール条件、絶縁膜を成膜するウェハの構成においても特に限

【0074】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明を適用すると、従来困難であったステップカバレッジと絶縁耐性や耐水性といった膜質との両立を図ることができる。このため、微細なデザインルールに基づく半導体デバイスの性能や歩留まりを向上させることが可能となる。

【0075】また、下層絶縁膜と上層絶縁膜を連続成膜

16

することにより、スルーアットの低下を抑制できる。

【0076】このため、信頼性の高い半導体デバイスをコストを上昇させることなく提供でき、工業的価値が極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において、Si基板上にSiO系層間絶縁膜とAl系配線が形成されたウェハの断面を示す模式図である。

【図2】図1のウェハに対して下層絶縁膜を成膜した状態を示す模式図である。

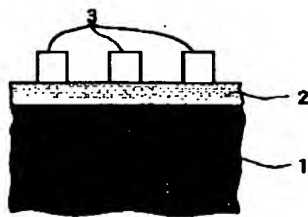
【図2】図2のウェハに対してさらに上層絶縁膜を成膜した状態を示す模式図である。

【図4】従来法によりSiN系絶縁膜が成膜されたウェハの断面を示す模式図である。

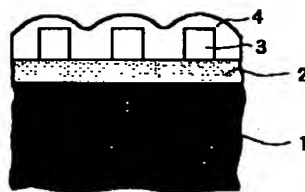
【符号の説明】

- 1 Si基板
- 2 SiO系層間絶縁膜
- 3 Al系配線
- 4 下層絶縁膜
- 5 上層絶縁膜
- 6 積層絶縁膜

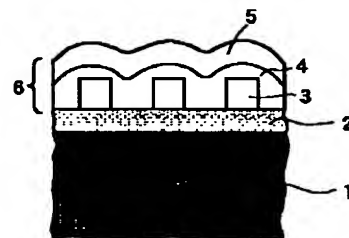
【図1】



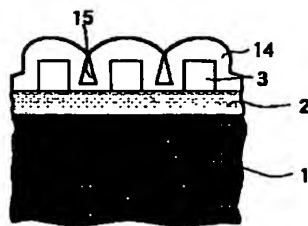
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成6年11月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において、Si基板上にSiO系層間絶縁膜とAl系配線が形成されたウェハの断面を示す模式図である。

【図2】図1のウェハに対して下層絶縁膜を成膜した状態を示す模式図である。

【図3】図2のウェハに対してさらに上層絶縁膜を成膜した状態を示す様式図である。

【図4】従来法によりSiN系絶縁膜が成膜されたウェハの断面を示す様式図である。

【符号の説明】

- |        |             |
|--------|-------------|
| 1 Si基板 | 2 SiO系層間絶縁膜 |
|        | 3 Al系配線     |
|        | 4 下層絶縁膜     |
|        | 5 上層絶縁膜     |
|        | 6 積層絶縁膜     |